

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-176228

(43)Date of publication of application : 12.07.1989

(51)Int.Cl.

C01G 37/04

(21)Application number : 62-333648

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.12.1987

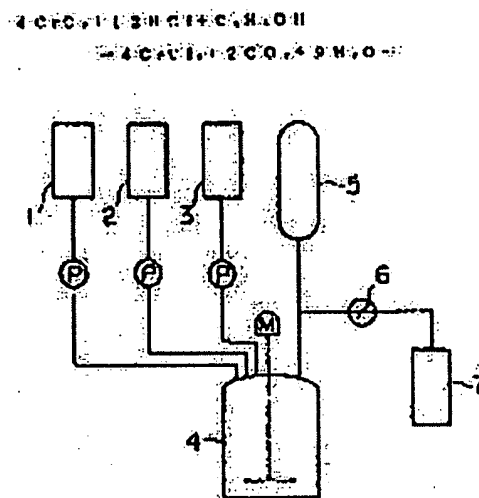
(72)Inventor : IIZUKA SAKAE

## (54) PRODUCTION OF CHROMIUM CHLORIDE WATER SOLUTION HAVING HIGH CONCENTRATION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a chromium chloride solution having high purity and concentration and suitable as electrolyte of redox electric cell, etc., by reacting a chromic acid solution with hydrochloric acid and organic reducing agent and simultaneously removing the produced water out of system to concentrate the resultant chromium chloride solution.

**CONSTITUTION:** A chromic acid solution 1 is charged into a glass reaction tank 4 equipped with a condenser 5 and hydrochloric acid 2 and organic reducing agent 3 (e.g. ethyl alcohol) are added into the tank 4 so that the organic reducing agent exists in excess of hydrochloric acid in reaction system to carry out reaction expressed by the formula. Then the produced and vaporized water content is condensed by a condenser 5 and fed through a control valve into a condensed water-weighting tank 7. The reaction is carried out while removing water content until the condensed water attains prescribed volume to provide the chromium chloride solution having high concentration, preferably of  $\geq 35\text{wt.}\%$  as  $\text{CrCl}_3$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-176228

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)7月12日

C 01 G 37/04

7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高濃度塩化クロム溶液の製造方法

⑯ 特 願 昭62-333648

⑰ 出 願 昭62(1987)12月29日

⑱ 発 明 者 飯 塚 栄 山口県徳山市晴海町1-2 日本化学工業株式会社徳山工場内

⑲ 出 願 人 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目15番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外4名

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

高濃度塩化クロム溶液の製造方法

##### 2. 特許請求の範囲

1. クロム酸溶液に塩酸及び有機還元剤を反応させて塩化クロム溶液を生成せしめ、且つその際に発生する蒸発水分を凝縮除去して濃縮させることを特徴とする高濃度塩化クロム溶液の製造方法。

2. 塩化クロム溶液が $\text{CrCl}_3$ として35重量%以上である特許請求の範囲第1項記載の高濃度塩化クロムの製造方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は塩化クロムの製造方法に関し、更に詳しくは、クロム酸溶液に塩酸と有機還元剤を加え、反応中に発生水を系外に除きながら高濃度塩化クロム溶液を製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、塩化クロムの製造方法としてはクロム鉱石をアルカリ酸化焙焼して得た重クロム酸ソーダ

溶液に硫酸を加え、有機還元剤で還元して硫酸クロム溶液とし、これに苛性ソーダまたはソーダ灰を加えて水酸化クロムまたは炭酸クロムの沈澱を造り、伊過、水洗した後、塩酸を加えて溶解する方法が採用されていた。

また、クロム鉱石を炭素還元剤を用いて電気炉で還元して得た高炭素フェロクロムを硫酸で抽出処理し、この溶液を電気分解して金属クロムとし、金属クロムに塩酸を加えて塩化クロムを製造する方法、あるいはクロム鉱石を炭素還元剤を用いて電気炉で還元して得た高炭素フェロクロムを塩酸に溶解し、この溶解抽出液にアミンまたはメチルイソブチレン等の有機還元剤と接触させて抽出液中の鉄分を抽出分離して塩化クロムを製造する方法がある(特開昭62-78117号公報)。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来法のうち水酸化クロムまたは炭酸クロムを塩酸で溶解する方法は、硫酸クロムに苛性ソーダまたはソーダ灰を加えて得た水酸化クロム沈澱または炭酸クロム沈澱の洗浄が大変難しく、水酸化

クロムまたは炭酸クロム中のナトリウムまたは硫酸塩等の不純物を除くことができず、高純度の塩化クロム溶液が得られにくい。

また、高炭素フェロクロムを硫酸で処理する方法は、分離する際には鉄含有物の処理量が多くなり、無害化処理など多大の費用を要する欠点がある。

更に、高炭素フェロクロムを塩酸で処理し、有機溶液で鉄分を抽出する方法は、工程が複雑となり管理上問題がある。

本発明はこれらの欠点を解消し、不純物含有量が極めて少なく且つ高純度の塩化クロムを容易な方法により製造することを目的とする。

#### 【問題点を解決するための手段】

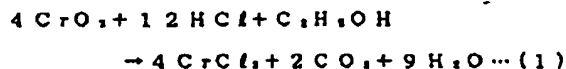
本発明者は叙上の諸点に鑑み、鋭意研究したところ、クロム酸溶液に塩酸及び有機還元剤を反応させることにより高純度塩化クロムが工業的に有利に製造できることを知見し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明はクロム酸溶液に塩酸及び有

コール、エチレングリコール、プロピレングリコール等の2価アルコールを使用できる。また、他のものとしては、グルコースなどの多糖類を用いることができる。

塩酸は工業用のもので、合成塩酸または副生塩酸のいずれでも良く、HCl濃度が35%、比重1.15のものが用いられるが、特に濃度は限定されない。

クロム酸溶液に塩酸と有機還元剤を加えて塩化クロムとする反応は、有機還元剤に例えばエチルアルコールを使用した場合で示せば次式で表すことができる。



前記反応式(1)で示すようにクロム酸溶液に塩酸と有機還元剤を加えて塩化クロムを製造する際に特に重要なことはクロム酸を塩化クロムに転換するに要する塩酸量をa、クロム酸を還元するに必要な有機還元剤の理論量をbとすると、反応系が常にa<bの関係を保持するような量的関係で反応させることである。すなわち、塩酸より有機還

元還元剤を反応させて塩化クロム溶液を生成せしめ、且つその際に発生する蒸発水分を凝縮除去して濃縮させることを特徴とする高純度塩化クロム溶液の製造方法に係る。

#### 【作用】

本発明でクロム原料とするクロム酸溶液は、クロム鉱石をアルカリ酸化焙焼して得たクロム酸ソーダを出発原料とし、種々の精製処理を施して得た無水クロム酸( $\text{CrO}_3$ )を水に溶解したものであり、硫酸クロムに苛性ソーダまたはソーダ灰を加えて得た水酸化クロムまたは炭酸クロムを原料とする方法や高炭素フェロクロムを硫酸または塩酸で溶解する方法に比べ、Fe、Na、Mg、Al、Ca、Ni、Mo、W、SO<sub>2</sub>等の不純物が極めて少ないものである。

有機還元剤としては特に限定されるものではないが、不純物含有量が少なく、還元反応時に完全に炭酸ガスと水に分解し、有機分解物が残らないものが望ましく、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の1価アル

元剤が過剰である条件にあることである。この理由は、前記条件を欠く場合にはクロム酸と塩酸とが次式



に示すような副反応を生じて塩化クロミルが生成するからである。

係る塩化クロミルは有害な赤褐色を呈するガスであり、通常の除分方法では除外が困難で作業環境を悪化するばかりか、反応作業そのものが続行できなくなってしまう。また、当然のことながら塩化クロミルが発生すると、クロム損失の原因ともなる。

このように本発明に係る方法では、上記の副反応を可及的に避けて行なうことが必要であるため、前記の量的関係を保持することが重要であるが、このような条件を満たす反応態様としては例えば次のようなことが実際のである。

①クロム酸溶液に予め有機還元剤だけ所定量の一部を加え、還元反応を一部先行して実施し、続いて塩酸と有機還元剤を加える方法である。この時

の一部先行還元反応の還元率は20%以下にする必要があり、還元率が20%を超えると反応時にクロムの水酸化物のゲルが発生し、続いて塩酸を塩酸を加えても溶解せず、塩化クロム溶液の水不溶分となってしまう。

なお、一部還元反応を終了後、塩酸と有機還元剤の添加量を混合して加えることが望ましい。これは万一の場合でも塩酸の添加量が有機還元剤添加量よりも過剰にならないようにするためである。

②クロム酸溶液に塩酸と有機還元剤を加える際に、十分な仕込精度を有する定量ポンプを使用する方法がある。この方法で有機還元剤の仕込速度を塩酸の仕込速度より大となるように設定して塩酸と有機還元剤を加えるものである。

しかして、本発明において、前記反応により塩化クロム溶液を製造するに当たり、その際に発生する蒸発水分を反応系外へと蒸発除去させることが重要である。

すなわち、本反応は酸化還元反応であるから、

特徴があると言うことができる。

この凝縮水計量槽(7)により、本反応中にコンデンサー(5)で凝縮する発生水を受け、予め計算で求めた所定濃度の塩化クロム溶液に達するまで系外に水分を除去して反応と共に濃縮調整が可能となる。

なお、この除去した凝縮水はその性質上若干6価クロムを含有するものであるが、無水クロム酸の溶解水に用いることが実用的である。

ところで、クロム原料に使用するクロム酸溶液は前述のように無水クロム酸( $\text{CrO}_3$ )水に溶解したものであり、当然水に対する溶解度があり、100℃に加温した場合でも最大67.46重量%であり、一般には60重量%液体品として取り扱われているものである。

クロム酸溶液の濃度を溶解度の最大濃度である67.46重量%にして、これに35重量%塩酸と99.5重量%エチルアルコールを加えて塩化クロムを製造するに当たり、発生蒸気をコンデンサー(5)による凝縮し、還流する必要に迫られる

これに伴う著しい反応熱が発生し、速やかに液温は沸点まで上昇する。このため、反応の際に反応系より大量の水蒸気が発散し、一部、の中には6価クロムが含有されるが、本発明では、この蒸発水を凝縮して反応系外へと除去することにより格別の蒸発加熱による濃縮操作を要せずに高濃度の塩化クロム溶液を直接的に製造できる。

係る操作を実施例に使用する装置を示す第1図と共に説明すると、クロム酸貯槽(1)のクロム酸を全量反応槽(4)に仕込む。次いで、前記①または②の方法で塩酸貯槽(2)及び有機還元剤貯槽(3)より定量ポンプ(P)を通して本反応を行なわせるが、この間、モーター(M)にて反応系は攪拌下にある。反応槽(4)には反応熱に伴う蒸発水を凝縮するためにコンデンサー(5)が設置され、この間に調節バルブ(8)を介した凝縮水計量槽(7)を設置してある。

このように、本発明において反応槽(4)とコンデンサー(5)の間に蒸発水を除くための凝縮水計量槽(7)を設けたところにこの実施態様の1つの

が、単に凝縮還流下においては得られる塩化クロム溶液の濃度は最大35.2重量%しかならない。

このため35.2重量%以上の塩化クロム溶液を得るためには、反応終了後更に濃縮作業を続行しなければならない。しかし、この作業は費用も掛かり、また、製造に要する時間も長くなる欠点がある。

しかして、本発明に係る方法によれば、反応終了後所定濃度まで塩化クロム溶液を濃縮するのではなく、還元反応中に発生水を系外に除けば濃度費用も不要で、直接的に高濃度の塩化クロムが製造でき、しかもそれに要する時間も節約できる。

反応終了後は暫時熱成を設けたのち、製品として回収するが、要すれば結晶化して回収することもできる。

かくして、本発明に係る方法によれば、塩化クロミルの生成を実質的に抑制しながら35重量%以上の高濃度塩化クロム溶液を容易に製造でき、しかも高純度で得ることができる。

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に説明する。

#### 実施例 1

本発明に係る方法を実施するために第1図に記載する装置を使用した。

まず、該装置のコンデンサー(5)付きのガラス製反応槽(4)に60重量%クロム酸溶液100kgをクロム酸貯槽(1)から入れた。これに99.5重量%エチルアルコール6.9kgを水6.9kgで希釈した溶液を有機還元剤貯槽(3)より定量ポンプ(P)を介して115g/分の添加速度で添加した。同時に35重量%塩酸187.7kgを塩酸貯槽(2)より定量ポンプ(P)を介して1252g/分の添加速度で添加した。この添加速度はエチルアルコールは2時間、塩酸は2.5時間で添加する速度である。

エチルアルコールと塩酸を添加開始後30分から発生凝縮水を調節バルブ(8)を介して凝縮水計量槽(7)に受け、50.5kgになるまで継続した。所定量になったら調節バルブ(8)で反応槽に還流するようにした。反応中の液温は120℃であっ

熱した。

これに99.5重量%エチルアルコール7.8kgを水7.8kgで希釈した還元剤溶液を還元剤貯槽(3)より定量ポンプ(P)を介して130g/分の添加速度で添加した。同時に、35重量%塩酸211.1kgを塩酸貯槽(2)より定量ポンプ(P)を介して1407g/分の添加速度で添加した。この添加速度はエチルアルコールは2時間、塩酸は2.5時間で添加する速度であった。添加終了時の液温は120℃であった。

添加終了時から更に1.5時間攪拌を続けて還元反応を完結させた。この反応中に塩化クロミルの発生は見られず、作業は順調に終了した。

得られた塩化クロム溶液の濃度はCrCl<sub>3</sub> 34.3重量%であり、これ以上の濃度にするには濃縮作業が必要であることが分かる。

#### 比較例 2

コンデンサー(5)付きのガラス製反応槽(4)に60重量%クロム酸溶液100kgをクロム酸貯槽(1)より入れた。これに99.5重量%エチルアル

た。

添加終了時から更に1.5時間攪拌を続けて還元反応を完結させた。この反応中に塩化クロミルの発生は見られず、作業は順調に終了した。

得られた塩化クロム溶液の組成は次の通りであった。

CrCl <sub>3</sub>	40.0重量%
Fe	5ppm
Na	15ppm
Pl	検出されず
Mo	検出されず
Ni	検出されず
Al	検出されず
Ca	検出されず
Mn	検出されず
Si	検出されず
Sn	検出されず

#### 比較例 1

凝縮水計量槽(7)に介した調節バルブ(8)を閉めた以外は実施例1とほぼ同様の実験を行なった。すなわち、コンデンサー(5)付きのガラス製反応槽に水32.3kgと99.7重量%無水クロム酸67.7kgを入れ、クロム酸溶液を100℃に加

コール6.9kgを水6.9kgで希釈した溶液を有機還元剤貯槽(3)より定量ポンプ(P)を介して115g/分の添加速度で添加した。同時に、35重量%塩酸187.7kgを塩酸貯槽(2)より定量ポンプ(P)を介して3128g/分の添加速度で添加した。この添加速度はエチルアルコールは2時間、塩酸は1時間で添加する速度であった。

エチルアルコール及び塩酸を添加開始30分後、反応系においてクロム酸に対するエチルアルコールの理論還元量が添加する塩酸量よりも小さくなり始めると、反応槽のコンデンサー口から赤褐色の塩化クロミルガスが発生し、作業を続行することができなくなった。

#### 〔発明の効果〕

本発明により高純度且つ高濃度の塩化クロム溶液が得られる。また、塩化クロム濃度は自由に調節することができる。

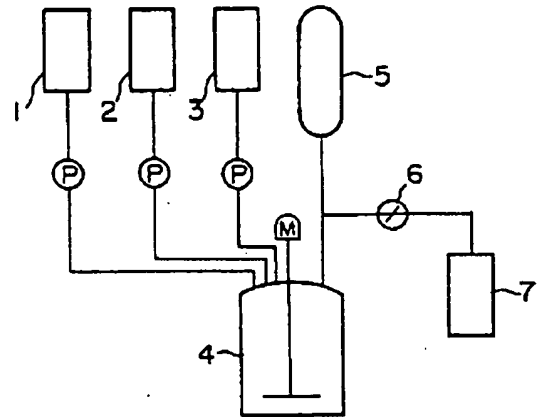
本発明で得られる高濃度塩化クロム溶液はレドックス電池の電解液に好適であるばかりか、染色助剤、高純度塩化クロム原料等に有用である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例に使用した本発明の高濃度塩化クロム溶液の製造方法を行なうために使用する装置の1実施態様を示す図である。

図中、1…クロム酸貯槽、2…塩酸貯槽、3…有機還元剤貯槽、4…反応槽、5…コンデンサー、6…調節バルブ、7…凝集水計量槽、P…定量ポンプ、M…モーター。

第1図



特許出願人 日本化学工業株式会社

代理人 曾我道照

